

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-21815

⑤ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公告 昭和62年(1987)5月14日
C 08 J 7/04		L-7206-4F	
C 09 D 5/00	1 0 2	6845-4J	
// C 08 F 2/48		7102-4J	
C 09 C 1/30		7102-4J	
1/40		7102-4J	発明の数 3 (全24頁)

⑬ 発明の名称 耐摩耗性の透明又は半透明フィルムで支持体をコートする光硬化組成物

⑮ 特 願 昭57-500302

⑯ 国際出願 PCT/EP82/00004

⑰ 出 願 昭57(1982)1月11日

⑱ 国際公開番号 WO82/02403

⑲ 国際公開日 昭57(1982)7月22日

⑳ 公表番号 昭58-500251

㉑ 公表日 昭58(1983)2月17日

優先権主張 ㉒ 1981年1月15日 ㉓ スイス(CH) ㉔ 240/81-0

㉕ 発 明 者 ニューヤン・フアン・ フランス74350クルセイル・コボネ(番地なし)  
タオ

㉖ 発 明 者 ベルマン・ギユンター スイス1299コムニユイ・シエマン・ドウ・ラ・ドーフィン  
(番地なし)

㉗ 出 願 人 バテル・ディベロプメ アメリカ合衆国オハイオ43201コロンブス・キング・アベ  
ント・コーポレイショ ニュ505  
ン

㉘ 代 理 人 弁理士 齊藤 武彦 外1名  
審 査 官 松 井 佳 章

㉙ 参 考 文 献 特開 昭52-126474 (JP, A) 特開 昭50-82173 (JP, A)  
特開 昭49-97037 (JP, A) 特開 昭52-138564 (JP, A)  
特開 昭52-77154 (JP, A)

1

2

## ① 請求の範囲

1 半透明又は透明の耐摩耗性、耐候性及び耐溶剤性のコーティングを与えるために支持体上に適用される光重合性組成物であつて、この組成物は1種もしくはそれ以上の光重合性モノマーもしくはプレポリマー、1種もしくはそれ以上の光重合開始剤からなる有機相並びに0.1ミクロン以下の粒度を有する熱分解シリカ、沈降シリカもしくはアルミナからなる無機質の装填材料を本質的に含み、それらの粒子はその酸素原子の一部にグラフトされた式



又は



の置換基を有して、 $A^1$ はRもしくはOR基を 15 2 有機相の「n」値が使用されるシリカの屈折

表わし、Rは飽和もしくは不飽和の置換されたもしくは未置換の炭化水素基であり、 $A^2$ 及び $A^3$ は式(II)のSi原子をシリカもしくはアルミナ粒子の隣接する珪素もしくはアルミニウム原子に結合するための酸素原子の橋を表わすか又はそれらは $A^1$ に対して与えられたと同じ定義に相当するものかいずれかであり、式IIにおけるRもしくはOR基は同一かもしくは異なつたものであり、また式IもしくはIIによつて包含された炭素原子の全体の数は4個もしくはそれ以上であり、但し式(I)の置換基のみが存在する場合は $A^1$ はRであり、またさらに有機相の屈折率「n」は前記無機質装填材料の屈折率にできるだけ接近している、組成物。

3

率の値から±2%の範囲にある請求の範囲第1項記載の組成物。

3 「n」が1.40と1.50に間にある請求の第2項記載の組成物。

4 粒子の大きさが $0.001\mu m \sim 0.1\mu m$ である請求の範囲第1項記載の組成物。

5 Rが基n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、3-ブテニル、オレイル、アルキル成分が2~6個の炭素原子を有するアクリルオキシアルキル及びメタアクリルオキシアルキル、グリ

10 シンドオキシプロピル、エポキシシクロヘキシルエチル及びイソブチルから選ばれる請求の範囲第1項記載の組成物。

6 Rがさらにアクリル酸エステルと重合されるメタアクリルオキシプロピル基である請求の範囲

15 第5項記載の組成物。

7 グラフトしている有機置換基の重量%がグラフト前の粒子の20重量%又はそれ以上である請求の範囲第1項記載の組成物。

8 さらに0.5%~5%の光及び耐候安定剤を含

20 んでなる請求の範囲第1項記載の組成物。

9 1種もしくはそれ以上の光重合性モノマーもしくはプレポリマー、1種もしくはそれ以上の光重合開始剤からなる有機相並びに $0.1\mu m$ 以下の粒度を有する熱分解シリカ、沈降シリカもしくはアルミナからなる無機質の装填材料を本質的に含み、それらの粒子はその酸素原子の一部にグラフトされた式

$$A^1 \quad (I)$$

又は

$$SiA^1A^2A^3 \quad (II)$$

の置換基を有して、 $A^1$ はRもしくはOR基を表わし、Rは飽和もしくは不飽和の置換されたもしくは未置換の炭化水素基であり、 $A^2$ 及び $A^3$ は式(II)のSi原子をシリカもしくはアルミナ粒子の隣接する珪素もしくはアルミニウム原子に結合するための酸素原子の橋を表わすか又はそれらは $A^1$ に対して与えられたと同じ定義に相当するものかいずれかであり、式IIにおけるRもしくはOR基は同一かもしくは異なつたものであり、また式IもしくはIIによつて包含された炭素原子の全体の数

40 は4個もしくはそれ以上であり、但し式(I)の置換基のみが存在する場合は $A^1$ はRであり、またさらに有機相の屈折率「n」は前記無機

4

質装填材料の屈折率にできるだけ接近している、組成物を支持体上に薄いフィルムとして適用すること及びそれを前記フィルムの光硬化を引き起こすために照射に付することを含んでなる、半透明又は透明の耐磨耗性、耐候性及び耐溶剤性のコーティングによつて支持体を保護する方法。

10 支持体が有機ガラス製品である請求の範囲第9項記載の方法。

11 トリアルコキシシランを水性酸性溶液中で加水分解し、この加水分解したトリアルコキシシランを $0.1\mu m$ 以下の粒度を持つ微細に分けられた熱分解シリカ、沈降シリカもしくはアルミナと緊密接触するように分散して分散体をつくり、この分散体を $80 \sim 110^\circ C$ に加熱して脱水処理することにより上記の微細に分けられた熱分解シリカ、沈降シリカもしくはアルミナ粒子上に加水分解したトリアルコキシシランを該粒子重量当たり20重量%以上化学吸着させて親有機性粒子を生成せしめ、この親有機性粒子を1種もしくはそれ以上の光重合性粒子及び1種もしくはそれ以上の光重合開始剤と緊密接触するように分散させることを特徴とする支持体上に適用して透明の耐磨耗性コーティングを与えるためのUV-硬化性光重合性組成物の製造法。

12 トリアルコキシシランが $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル-エトキシジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、(3・4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン及びオクチルトリメトキシシランからなる群から選ばれる請求の範囲第11項記載の方法。

13 光重合性モノマーがメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1・6-ヘキサジオールジアクリレート、1・4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、エ

5

ポキシアクリレート、アクリルブレポリマー、アクリルポリエステル、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ビスフェノール-Aジメタクリレート、1・6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びペンタエリスリトールトリアクリレートからなる群から選ばれる請求の範囲第11項記載の方法。

14 光重合開始剤がベンゾフェノン、ミシユラズケトン、エチル4-ジメチル-アミノベンゾエート、ベンジル、2-エチルアンスラキノ、ジエトキシアセトフェノン及び2-クロロチオキサンテートからなる群から選ばれる請求の範囲第11項記載の方法。

#### 発明の分野

本発明は耐引掻性表面に関するものであり、さらに詳しくは腐蝕及び磨耗に耐える半透明又は透明なコーティングをそれについて生ぜしめるために支持体上に適用される光重合性組成物に関するものである。このコーティングは衝撃、打撲及び他の機械的事故に対して、また正規の用途から生じる磨耗に対して前記支持体を保護する意図のものである。そのような組成物は衝撃及び磨耗にさらされた傷つきやすい物が漸進的に損傷を受けるといことができるだけ多く避けることが望ましいすべての産業分野において極めて有用である。これは表面が望ましい光学的性質を損わないように引

掻に対してあらゆる手段によつて保護されねばならない光学製品のような透明製品を処理する時特に重要である。  
作業が、流延又は何か他の機械的手段によつて、金属酸化物からの通常ガラスの相当製品でもつてよりもずっと安易でかつより経済的である、透明な有機材料を用いることによる高性能の光学製品の製造が可能であるということは今ごろはもう明確に確立されている。他方、「有機ガラス」のそのような製品は比較的軟らかく、磨耗、摩耗及び外部剤による腐蝕に十分に耐えられない。このようにして耐磨耗性で耐腐蝕性の保護フィルムであるが、しかし支持体の光学的性質を著しく変えることのないように十分薄いフィルムで

6

もつてそのような製品を被覆することが望ましいことである。

#### 先行技術

極めて多くのコーティング組成物及び適用方法が既に前記目的を達成するために報告されてきており、これは定めなき成功をおさめている。

先行技術のすべてのこれらの組成物の中でそれらの性質を、有機物質の通常の成分より他の要素からの化合物の存在、特に特定の無機もしくは有機化合物の形のアルミニウム及び珪素に負っているある種のものが特に適切である。珪素に関して例えば使用される技術の一部は支持体上への保護コーティングの付着を伴ない、このコーティングは真空下で蒸着されたガラス又はシリカの蒸気相付着から得られるものである。構造が先に一部加水分解された有機珪素化合物の同一系の重合によつて架橋されたポリ珪酸のそれにやや似ている、ポリシロキサンを基にした保護コーティングをまた得ることができる。そのようなコーティングの硬化(固化)の間、Si-O-Siブリッジの形成(シラノールの脱水作用による)によるか、又は珪素原子上におそらく存在する置換基に属する重合性有機基(オレフィン、エポキシ、アミノ基等)の参与によるか、又は前記2つの重合方法の組合せのいずれかにより、重合が起る。そのような技術を説明する参考文献から次のものが引用できる：

A.J. REEDY, Res. Discl. 1978, 171-6 ; 米国特許第4006271号 ; 第4098840号 ; 第4186026号 ; 第4197335号 ; 日本特許公開昭52-101235号 ; 52-112698号 ; 52-152426号 ; 52-154837号 ; 54-60335号 ; 54-62267号 ; 54-119597号 ; 54-119599号 ; 54-129095号~129099号 ; 54-133600号 ; 54-144500号 ; 54-148100号 ; 55-05924号 ; 及び西独公開公報第2803942号 ; 第2805552号 ; 第2820391号 ; 第2831220号 ; 第2917440号。しかしながらそれらが適用される支持体に与える保護にもかかわらず、これらのコーティングはいくつかの欠点を有する。そのような欠点の一つは支持体の分解に導くことができるポリ珪酸型のコーティングを硬化するのに必要とされる比較的高い温度に関するものである。もう一つの欠点は接着の問題(例えばポリカーボネートもしくはポリメタアクリレートの有機ガラスの場合)並びに交互に変る加熱と冷却の周期後のクラック又はクレージ

シグ(特に自動車のヘッドライトのような屋外暴露に付された製品の場合)の進展を引き起す支持体の膨張率とはしばしば十分異なるポリシロキサンコーティングの膨張率に由来するものである。接着の問題はコーティングと支持体の間に中間の接着下層を挿入することによつて部分的に解決されるが、しかしさらに一般的には重合された珪素化合物からのコーティングを、有機もしくは珪素有機マトリックスの中に分散されたシリカもしくはアルミナの微粒子を含む組成物で取替えることによつて前記欠点を補うことが探求されてきた。かくしてこのような関係で重合性の有機モノマーの存在又は不存在で珪素化合物、コロイドシリカ及び水に相溶性のある溶剤(アルコール、グリコール等)の水性混合物が使用される。そのような使用の例は次の参考文献に見い出され得る: ベルギー特許第 821403 号; 第 877372 号; 米国特許第 4027073 号; 第 4188451 号; 第 4177315 号; 英国特許第 2018621 号; 第 2018622 号; 西独公開公報第 2811072 号及び日本特許公開昭 54-157187 号。しかしながら非晶質、結晶性、微結晶性、沈降かつ熱分解法シリカのような他の型のシリカもまたそうであるように、コロイドシリカは本質的に親水性であるので、一般にそれは親水性ポリマー、例えば有機珪素ポリマー、とのみ十分相溶性があり、しかるにそれは熱硬化性もしくは光硬化性の組成物を形成するフィルムにおいて充填剤としてその用途を極めて強く制限するポリオレフィンのような典型的な疎水性樹脂とは相溶性がより少ないか又ははない。さらに、親水性シリカを有機重合性モノマーに添加することは、支持体上の薄い層として適用することが極めて困難である高度にチキソトロップの素材(非ニュートンのレオロジー挙動)を有する比較的低濃度の固体(例えば約 5 重量%~10 重量%)と共に形成に至る。この故に、この欠点を補う試み、すなわち粒子を親有機性にするために処理することによつてそのような適用の問題を解決しながら有機樹脂コーティングにおいてシリカのレベルを増加すること、がなされた。疎水性で親有機性の性質をアルミナもしくはシリカ粒子に与える方法が本来既に知られているということはこの段階では注目されるべきである; しかしながら適用のための適当なレオロジー特性と形成されるフィルムのほぼ完全な透明性を

保ちながら、重合体樹脂フィルムの中へ高いレベルで(約 40 重量%又はそれ以上の)混入することを可能にするのに十分な親有機性シリカ又はアルミナ粒子に与える方法が今ごろはもう存在するとは思われない。けれども光学製品の保護コーティングの適当な透明性を確立することは本発明の記載において以後見られるように基礎的な要求である。シリカ又はアルミナ粒子を親有機性たらしめるために「処理」する方法に関する適切な参考文献として、南アフリカ特許第 725180 号及び日本特許公開昭 52-138154 号を引用することができる。これらの参考文献の最初のものにおいては、シリカ粒子は前記粒子のシラノール基との反応によつ

て式 
$$\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3 \end{array}$$
 の疎水性基を生ずるトリメ

チルククロシランで処理され、これによつて前記粒子はオレフィンモノマーの混合物(エチレンとアクリルモノマー)と相溶性たらしめられる。次いでこれらの粒子を、約 5 重量%~10 重量%のレベルまでかつ約 10~20 倍多いアルミナ分と共に、硬化後高電圧に対する絶縁体を与える重合性樹脂の混合物の中へ混入する。しかしながらそのような材料は不透明であり、それらの耐磨耗性は示されない。前記引用された 2 つの参考文献のうち第二番目のものにおいては、アルミナの粒子が(グリシジルオキシ)プロピルトリメトキシシランでコートされ、約 25 重量%のそのような処理されたアルミナとエポキシ樹脂を含む混合物を、重合後耐磨耗性フィルムを得るためにポリカーボネート製品をコートするのに使用する。さらに、次の参考文献において疎水性を与えるためにビニル、メタアクリル、エポキシ、グリシドオキシのような有機基を親水性シリカに結合させる方法が述べられている: L. P. ZIEMJANSKI ら、Rubber World 163、1 (1970); M. W. RANEY ら、Meeting of the Div. of Rubber Chem., ACS Meeting, Cleveland, Ohio (1971); M. W. RANEY ら、Meeting of the Div. of Rubber Chem., ACS, Miami, Fla (1971); HI-SIL Bulletin 41, Jan. 1971, PPG Industries.

前記先行技術に加えてさらにいくつかの米国特許の参考文献を本発明に関する次の主題について引用することができる。

- 1  $\text{SiO}_2$  : 第 3986997 号 ; 第 4177315 号 ; 第 4188451 号 ; 第 4242403 号
- 1A 例えば疎水性にするために処理された  $\text{SiO}_2$  : 第 2610167 号 ; 第 2818385 号 ; 第 3652379 号 ; 第 4001128 号
- 2 同一反応系で  $\text{SiO}_2$  を形成すること、例えば有機シリケートを加水分解すること : 第 2404357 号 ; 第 2404426 号 ; 第 3971872 号 ; 第 4049868 号 ; 第 4120992 号 ; 第 4186026 号
- 3 シロキサン及び／又はシラン等を用いること : 第 2610167 号 ; 第 3389114 号 ; 第 3801361 号 ; 第 3953115 号 ; 第 3986997 号 ; 第 4001128 号 ; 第 4006271 号 ; 第 4026826 号 ; 第 4027073 号 ; 第 4029842 号 ; 第 4049868 号 ; 第 4177315 号 ; 第 4186026 号 ; 第 4188451 号 ; 第 4197335 号 ; 第 4242403 号
- 4 前記事項のいくつかのものと下記のものととの組合せ :
  - 4A ポリマー : 第 2404357 号 ; 第 2404426 号 ; 第 2610167 号 ; 第 3652379 号 ; 第 3801361 号 ; 第 3971872 号 ; 第 4001128 号 ; 第 4026826 号 ; 第 4049868 号 ; 第 4098840 号 ; 第 4120992 号 ; 第 4197335 号 ; 第 4242403 号
  - 4B プレポリマー (オリゴマー又はモノマー) : 第 3819562 号 ; 第 4029842 号 ; 第 4197335 号
  - 4B1 光重合性モノマー : 第 3968305 号 ; 第 3968309 号 ; 第 4188451 号
  - 4C 他の化学物質、例えば透明な耐磨耗性コーティングを得るための溶剤、充填剤、架橋剤 (単一又は複合系として) : 第 3986997 号 (酸性のアルコール水溶性) ; 第 4001128 号 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ; 第 4006271 号 (溶剤) ; 第 4027073 号 (酸性のアルコール水溶液) ; 第 4049868 号 ; 第 4186026 号及び第 4120992 号 (ホルムアルデヒドと架橋) ; 第 4120992 号。
- 5 そのようなコーティングに対する種々雑多の道筋 : かくて米国特許第 3645779 号は有機ガラス上に  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  の真空蒸着コーティングを与えている ; 米国特許第 4051297 号は平滑面上に珪化クロムをスパッターされたフィルムを開示している ; 米国特許第 4242403 号においては (3・4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシランを有する中間層及びシリカ強

化有機ポリシロキサン樹脂を有する上層で被覆されたポリエチレンテレフタレートシートが開示されている。

- 5 前記技術によつて達成された進展にもかかわらず、高レベルの疎水性シリカによる非常な耐磨耗性を薄い半透明もしくは透明フィルムに与えるために迅速な硬化組成物を近い将来にもつことはまた望ましいことであつた。かくて本発明の第一の目的は支持体上に透明な保護フィルムであつて、表面特性を損なうことなく正規の摩耗又は偶発弊害に耐えるのに十分に機械的に抵抗力のあるものであるフィルムを付着する組成物を提供することであつた。

本発明の第二の目的は光学特性がこのフィルムによつて顕著に変更されずかつ悪条件下でも有意のある時間の間性質を保持する光学製品上に保護透明フィルムをコートするための組成物を提供することであつた。

本発明のもう一つの目的は支持体上に薄くて丈夫な接着フィルムを付着する組成物であつて、そのような接着は長期暴露後でも屋外暴露条件によつて影響を受けないものを提供することである。

本発明のもう一つの目的は有機ガラス支持体に強力に接着しかつ室温、すなわち支持体の軟化温度よりずっと下で硬化するフィルム形成性組成物を提供することである。

本発明のもう一つの目的は透明な耐引掻性フィルムであつて、1 層のフィルム、すなわち中間の接着層の必要なしに、支持体上にコートされるフィルムを製造する組成物を提供することである。

本発明のまたもう一つの目的は室温で長時間硬化することなく保存することができかつ高温の使用なしにおよそ瞬間的に支持体上に硬化することができる組成物を提供することである。

本発明のもう一つの目的は変退色、クレージグ又は有意な接着損傷なしに厳しい屋外暴露条件下での長期使用に耐える耐引掻性フィルムで保護された比較的軟らかく容易に成形可能な有機ガラスでできた工業用光学製品を提供することである。

本発明の他の目的は次の本発明の説明及びその開示された好ましい実施態様から当業者には明白になるであろう。

11

## 発明の要旨

本発明は前記目的を成し遂げることを可能にするものである。真に、本発明は1種もしくはそれ以上の光重合性モノマー、少なくとも1種の光重合開始剤、並びに0.1ミクロン以下の粒度を有する熱分解シリカ、沈降シリカもしくはアルミナの粒子であつて、その酸素原子の一部にグラフトされた、式



もしくは



(ここでA<sup>1</sup>はRもしくはOR基を表わし、Rは飽和もしくは不飽和の置換されたもしくは未置換の炭化水素ラジカルであり、またA<sup>2</sup>及びA<sup>3</sup>は式(II)におけるSi原子をシリカもしくはアルミナ粒子の隣接する珪素もしくはアルミニウム原子に結合させるための酸素原子を表わすか又はそれらはA<sub>1</sub>に対してと同じ定義を有するかのいずれかである。)の置換基を有する粒子、を含んでなる光重合性組成物を提供する。もち論前記定義によつて、(II)におけるSi原子が1個より多くのR又はOR基を有する時、Rは同じか又はそれらは異なつたものであつてよい。Rの詳細な性質はたちまち明白になろう。

本発明の組成物の一つの区別すべき特徴は式(I)又は(II)の中に、すなわちA<sup>1</sup>の中に又はもし(II)のSi原子におけるAの中のもの1個より多くのものがR及び/又はOR基であるならばA<sub>1</sub>プラスA<sup>2</sup>及び/又はA<sup>3</sup>の中に、含まれる炭素原子の全体の数が、有機ガラス支持体に対する組成物の満足な実際の適用を可能にする高濃度のコートされた粒子を含むコーティング組成物のレオロジー特性を得るために常に4個又はそれより多くあるべきであるということである。例えば後で引用されるように、適当なコーティングは4個より少ない炭素原子を有する珪素化合物で処理されたシリカを含む組成物では得られなく、一方4個又はそれより多い炭素原子を伴う他の組成物は満足な結果を与えた(表VI及びVIIのデータに対して表VII aのデータ参照)。

組成物のもう一つの区別すべき特徴は組成物の有機相の屈折率「n」が使用される粒子のそれにできるだけ近いものであるべきであるということである。さらに、もし種々の有機成分の組成物か

12

らなる有機マトリックスの保護フィルムにおける屈折率が無機粒子のそれに近くないならば、その時は前記保護フィルムは完全には透明ではないがただ半透明であり、この効果は特に例えば10又は20重量%~40重量%のオーダーの高い量の無機充填剤の場合に顕著である。このようにしてもし有機混合物の屈折率「n」が1.45と1.48の間にあるならば、高濃度のレベルにおいてでも、数ミクロンのオーダーのその厚さに対して一様な優れた透明なコーティングが、例えば屈折率「n」=1.475を有する熱分解法シリカで得られるということが注目された。アルミナ(n=1.70-1.76)の場合に有機相に対するそのような屈折率の値は現今では達することができず、またこのために高い割合のアルミナを含むコーティングは半透明であり透明ではない。一般に1.40<n<1.50を有する粒子及び「n」が同じ範囲にある有機相を使用することが本発明の範囲内で好ましい。

本発明の好ましい実施態様

粒子の大きさが当の保護コーティングの光学的性質に関して重要であるということは注目すべきことである。かくて、比較的大きな粒子、すなわちおよそフィルムの厚さと同じような大きさのオーダーの直径を有する粒子を用いることはその表面において目には見えないがその光学的性質(望ましくない光の反射及び回折効果)に有害な顕微鏡的突起を引き起し、それに対して乳白の外観を与えるかも知れないのである。完全に透明であるためにフィルムはきずのない、平滑な、鏡のような表面を有するべきである。その結果、好ましくは0.1ミクロン以下の粒度を有し、好ましくはコーティングの厚さよりも少なくとも1桁小さい大きさのオーダーの大きさを有する粒子が使用されよう。かくして、例えば1ミクロン又はそれより小さいオーダーの厚さを有するコーティングの場合は0.007~0.05μの粒度(熱分解法シリカSiO<sub>2</sub>: AEROSIL (Degussa、ドイツ)、CAB-O-SIL (Cabot社、USA); 沈降シリカ: Hi-SIL (PPG Industries、USA)等)が有利に使用される。より厚いコーティング用にはより大きな大きさの粒子、例えば0.02~0.1μ(沈降シリカ)、が可能である。それはアルミナに対して忠実なことであり、この無機充填剤に対して相当する要求はしかしながら、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したフィルムが通常本来

透明でないので、より少ない。当組成物に対する適当なアルミナとして、粒子がほぼ $0.006\mu$ の大きさを有するALON (Alcan、カナダ) と呼ばれる製品を挙げることができる。本発明の制限内で使用され又は試行されたシリカは次のようである：

シリカの名称及び種類	比表面積 ( $m^2/g$ )	粒 度 ( $\mu m$ )
熱分解法シリカ		
CAB-O-SIL EH-5	390 $\pm$ 40	0.007
H-5	325 $\pm$ 25	0.007
M-5	200 $\pm$ 25	0.012
L-5	50	0.05
AEROSIL 380	380 $\pm$ 30	0.007
300	300 $\pm$ 30	0.007
200	200 $\pm$ 25	0.012
130	130 $\pm$ 25	0.016
沈 降 シ リ カ		
Hi-SIL 233	--	--
215	150	0.02
SILENE EF	90	0.03
親有機性シリカ*		
AEROSIL R-972	120 $\pm$ 30	0.016

\* このシリカはトリメチルクロロシランと反応することによつて親有機性にされたもので、グラフトされた珪素原子当りの炭素原子の数はかくてほんの3個であり、これは本発明を具体化するのに要求される標準に相当しない。事実、試験下ではこの疎水性のシリカは本発明による保護コーティングを成し遂げるのに適当な性質を組成物に与えない。

本発明の要求を満たす光重合性モノマーに関して、人は光重合することが一般に知られている大抵のモノマー又はモノマーの混合物を使用することができ、その光重合は通常条件下で直ちに完了されるのに十分速いものでありかつその屈折率「n」は前記限定内にある。そのようなモノマー（オレフィン系及び好ましくはアクリル系）の例は次の参考文献において見出すことができる：「UV硬化」、S. Peter PAPPAS、Science & Technology、Technology Marketing Corp.、USA (1978)。

本発明において使用可能なモノマーの中で、始めは有意な極限粘度を有する光重合性の機能を有するいくつかのオレフィン系プレポリマーをまた挙げることができる。この特徴は比較的厚いフィルムを当組成物で、しかし硬化前に破壊しかつ拡がり又は支持体から逃げだすことのないように光重合前の時間の間十分な流動安定性をもつて付着することが望まれる時、貴重なものである。そのようなプレポリマーはUVITHANE (Thiokol 10 Corp.)、EBECRYL (Union Chimique Belge)、UCAR - X (Union Carbide)、SETAROL (Kunstharzfabrick Syntehse NV、Holland) のような一般商品名のもとに実際問題として大抵の場合知られている。本発明において十分満たすそのようなプレポリマーの構造は、もしそれらが適当な屈折率を有するならば、それらが主にポリオール-アクリレート（ポリエステルグリコール）又はポリウレタン-グリコールであるという事実を除いて一般に公に開示されない。20 本発明を実施するのに人は「n」指数が使用される無機充填剤のそれに極限的に接近しているモノマー又は、これが大抵の場合であるが、光重合性モノマー及び/又は混合指数が前記無機充填剤のそれにできるだけ接近しているプレポリマーの混合物のいずれかを使用すべきである。それぞれの指数が所望の値の上及び下である2種もしくはそれ以上のモノマー成分の割合を適当に変えることによつて、後者を本発明による組成物でもつて、40重量%もしくはそれ以上までのシリカ含有量を有する実質上透明な保護フィルムを結果的に得るのに十分接近させることができる。限定されない例として、以下の表 I 及び II は個々の成分又は混合物（混合物においては成分の割合が与えられている）の形でそのような可能なモノマー成分、35 それらの屈折率、また標準条件下の粘度のリストを与えている。

表 1

モノマー	屈折率 " $n_D^{20}$ "	粘 度 cP
メチル アクリレート	1.4040	最大 10
メチル メタアクリレート	1.4142	最大 10
エチレン グリコール ジアクリレート (EGDA)	1.4550	最大 10

15

モノマー	屈折率 "no20"	粘 度 cP
1-6-ヘキサジオール ジアクリレート (HDDA)	1.4574	最大 10
1, 4-ブタンジオール ジアクリレート (BUDA)	1.4567	最大 10
ネオペンチルグリコー ル ジアクリレート (NPGDA)	1.4515	最大 10
ジエチレングリコール ジアクリレート (DEGDA)	1.4621	最大 10
トリプロピレングリコ ール ジアクリレート (TPGDA)	1.4495	最大 10
テトラエチレングリコ ール ジアクリレート (TEGDA)	1.4616	最大 10
ビスフェノール-A ジ アクリレート (EBECRYL-150)	1.5415	1000±20%
トリメチロールプロパ ン トリアクリレート (TMPTA)	1.4738	70±20%
ペンタエリスリトール トリアクリレート (PETIA)	1.4871	650±20%
ペンタエリスリトール テトラアクリレート (PETEA)	1.4855	800±20%
ジペンタエリスリト ール ペンタアクリレ ート	1.4932	4400±20%
EBECRYL-210(アクリル ブレポリマー)	1.4980	125.10 <sup>3</sup> ±20%
EBECRYL-220(アクリル ブレポリマー)	1.5030	18.10 <sup>3</sup> ±10%
EBECRYL-230(アクリル ブレポリマー)	1.4646	6.10 <sup>4</sup> ±30%
EBECRYL-240(アクリル ブレポリマー)	1.4743	3.10 <sup>4</sup> ±50%
EBECRYL-270(アクリル ブレポリマー)	1.4755	15.10 <sup>4</sup> ±13%
UVTTHANE - 782(アクリ ル ブレポリマー)	1.5024	ペースト
UVTTHANE - 783(アクリ ル ブレポリマー)	1.5264	ペースト
UVTTHANE - 788(アクリ ル ブレポリマー)	1.5085	ペースト
UCAR X-117(アクリル ブレポリマー)	1.4816	135.10 <sup>2</sup> ±1%

16

モノマー	屈折率 "no20"	粘 度 cP
UCAR X-118(アクリル ブレポリマー)	1.4898	17.10 <sup>2</sup> ±5%
UCAR X-125(アクリル ブレポリマー)	1.4978	106.10 <sup>2</sup> ±1%
EBECRYL-600(エポキシ -アクリレート)	1.53	4-8.10 <sup>2</sup> (60°C)
EBECRYL-601(エポキシ -アクリレート)	1.55	2.10 <sup>5</sup> ±10%
EBECRYL-830(アクリル 酸ポリエステル)	1.5005	45.10 <sup>3</sup> ±10%
EBECRYL-810(アクリル 酸ポリエステル)	1.4675	500±40%
SETAROL - 3625(オレフ イン系ポリエステル)	- -	固 体
エチレン グリコール ジメタアクリレート (EDGMA)	1.4527 (25°C)	最大 10
ジエチレン グリコー ル ジメタアクリレ ート (DEGDMA)	1.4580 (25°C)	最大 10
トリエチレン グリコ ール ジメタアクリ レート (TRIGDMA)	1.4595	最大 10
テトラエチレン グリ コール ジメタアクリ レート (TEGDMA)	1.4609	最大 10
ビス-フェノール-A ジメタアクリレート	1.5412	1600±20%
1,6-ヘキサジオール ジメタアクリレート (HDDMA)	-	最大 10
トリメチロールプロパ ン トリメタアクリ レート (TMPTMA)	1.4700 (25°C)	35±20%
ペンタエリスリトール テトラメタアクリレ ート	固 体	M.P. 52-55°C

表 II

モノマー又は混合物(重量%)	指 数 "no20"	粘度cP
トリメチロール-プロパン トリアクリレート (100)	1.4740	75±15
ペンタエリスリトール トリ アクリレート (50)		
ジエチレン グリコール ジ アクリレート (50)	1.4742	70±15
UCAR-X 118 (49.2)		
ジエチレン-グリコール ジ アクリレート (50.8)	1.4748	290±10
UCAR-X 118 (11.0)		



モノマー又は混合物(重量%)	指 数 no 20 <sup>o</sup>	粘度cP
ジエチレン グリコール ジ アクリレート (89.0)	1.4670	最大 30
UCAR-X 118 (18)		
ジエチレン グリコール ジ アクリレート (82)	1.4670	45±5
EBECRYL-600 (33.3)		
ジエチレン グリコール ジ アクリレート (66.6)	1.4915	75±5
EBECRYL-600 (16.7)		
ジエチレン グリコール ジ アクリレート (83.3)	1.4765	最大 30
EBECRYL-830 (33.3)		
ジエチレン グリコール ジ アクリレート (66.6)	1.4742	65±5
SETAROL 3625 (16.7)		
ジエチレン グリコール ジ アクリレート (83.3)	1.4735	100±10
メチル メタアクリレート (38.46)		
ペンタエリスリトール トリ アクリレート (38.46)		
EBECRYL 600 (23.08)	1.4732	最大 30

特に以後記載されるいくつかの適用に対して、ガラス支持体に対するフィルムの接着は好ましくは弱くか又は無であるべきであり、またそのような場合は光重合性モノマーの混合物はアクリル酸又はグリコールアクリレート及びメタアクリレートのような親水性モノマーを含まないであろうということがさらに注目される。

光重合開始剤として、この目的に対して一般に 30 適当でかつ企図されたモノマー及び充填剤と相溶性のある大抵の物質が当組成物において使用することができる。例えば本発明に対して適当な光重合開始剤は次のようである：ベンゾフェノン、Mischlerのケトン、エチル 4-ジメチルアミノベ 35 ンゾエート、ベンジル、2-エチルアンスラキノン、ジエトキシアセトフェノン (DEAP、Union Carbide)、UVECRYL P-36 (U. C. B)、IRGACURE-651 (Ciba)、SANDORAY-1000 (Sandoz)、FI-4 (Eastman Kodak)、40 VICURE-10及び-30 (Stauffer Chemicals)、TRIGONAL-14及びP-1 (Noury)、UV-HÄRTER Nos 1173及び1116 (Merck)、2-クロロチオキサントン等。ジエトキシアセトフェノ

ンを用いることは液体であるためそれが当光重合性組成物の中に特によく溶解するので正しく評価される。もう一つの優れた光重合開始剤はUV-HÄRTER No.1116 (Merck) である。一般に選択された混合物、充填剤の量及び所望の重合速度に依存して0.5重量%～5重量%の光重合開始剤を有利に使用することができる。1重量%～2重量%のジアセトフェノン又は他の開始剤を用いることが有利である。

式 (I) 及び (II) において介在する基Rの性質は大いに変化することができ、その範囲は有機相成分との相溶性の要求によつて本質的に指図される。一般にももちろんし (I) 又は (II) におけるCの全体の数が4個又はそれより多いならば、約1個～約12個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、シクロアルキル及びシクロアルケニルが適当であり、すなわち例えばもしグラフトする部位当たりたつた1個の有機基が包含されるならば、その時はそれは少なくとも4個の炭素基 15 であるべきであり、一方もし1個より多い有機基が包含されるならば、例えば3個だとすれば、そのような基の2個はメチルであり、第三番目のものはエチル等であることができる。その有機基は未置換のもの又は酸素もしくはヘテロ原子 (N、S等) を含む機能でもつて置換されたものでもよい。酸素の機能はヒドロキシ、ケト、エステル、エーテル機能等であり得る。未置換の基は組成物の全体にわたる光重合に関係しかつかくて光重合性のRがシリカ粒子にグラフトするために式 (I) 又は (II) の化合物の中に含まれるという 20 事実によつて一部の共重合された基が実質上シリカ粒子に結合する感光性コポリマーを与える光重合性の機能を含むことができる。R基に対する他の実義は以後の一層の詳細から明らかになろう。好ましくは本発明の耐引掻性コーティングの光学的性質のために、シリカ粒子のSiO<sub>2</sub>の重量に比例してシリカ粒子にグラフトするのに使用される有機置換基の重量は少なくとも20%であらうしまたそれ以上も可能である。

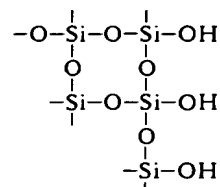
本発明の組成物の中へ混入される無機充填剤を親有機性たらしめるために有利に使用することができる方法は参考文献が序文において記載されている既知の方法の中で選ばれる。これらの方法の中で以後記載される4つの方法 (A～D) は本発

19

明を種々の範囲まで適応させる。次の図式におい

て記号  $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ | \end{array}$  は疎水性になされるべき親水

性のシリカ粒子の周辺のシリコン原子（シラノール 5  
ルの作用をもつた）のうちの一つを表わしてい  
る。図式において表現された遊離Si結合はこのSi  
原子が次のような粒子の一般のポリ珪酸の網状構  
造に結合されるということを意味するということは  
は相変らず理解されるところである。



このようにして処理されたシリカの粒子は最も  
小さいものでも各々に比較的大多数の酸素及び珪  
素原子を有するということがさらに注目されるべ  
きである。例えば0.02 $\mu$ の直径を有する粒子は約  
10<sup>-16</sup>/6モルのSiO<sub>2</sub>に相当する平均密度に対し  
て2.3の値を仮定して約10<sup>-17</sup>gの重量を有する。  
1モル中の分子の数は6 $\times$ 10<sup>23</sup>であるので、前記  
粒子は約10<sup>6</sup>のSi原子を有するであろう。それ故 25  
にその粒子は比較的高分子量の凝集体であり、ま  
た液体媒体におけるそれらからの混合物は真にミ  
セル分散又はコロイド溶液であり、以前に述べた  
多数の先行技術の組成物におけるような有機珪素  
化合物の真溶液ではない。かくて本発明の組成物 30  
が、シリカ粒子の場合に、極めて高いレベルのそ  
のような無機充填剤でさえも透明なフィルムを与  
えるということはすべてより注目すべきことであ  
る。

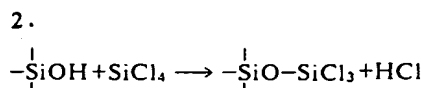
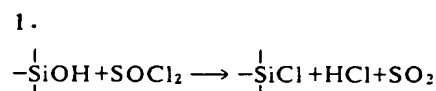
アルミナ粒子の場合には、前記議論は周辺のアル 35  
ミナ分子がまた反応性OH官能を有するので類  
推によつて適用されよう。

本発明のグラフト方法は粒子を構成する酸素を  
介して前記式（I）又は（II）の置換基を結合さ  
せる化学吸着によることを本質とし、上記結合を 40  
生成しない物理吸着は含まない。以下に化学吸着  
の代表例（A～C）と物理吸着の例（D）を図示的に  
記載する。

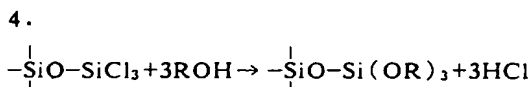
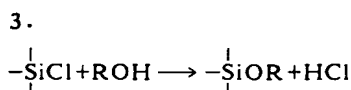
A 無機粒子の一部のOH官能（シリカ粒子の場

20

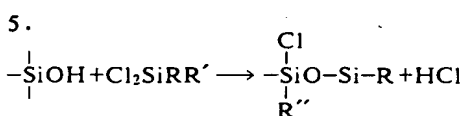
合におけるシラノール官能）の反応性官能への  
転化；例えば以下の図式におけるような塩素化  
によつて：



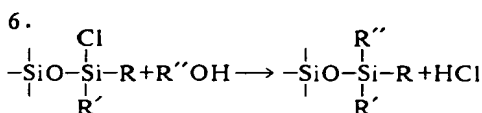
このようにして得られた中間生成物のアルキ  
ル化：



B 有機置換ハロゲンシランとの反応：



塩素原子の除去による珪素原子のアルキル  
化：



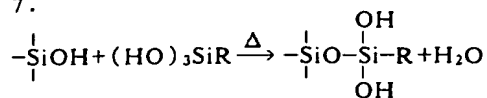
前記図式においてR'及びR''（有機基）はR  
と同じであつてもよく又はRと異つていてもよ  
い。それらは4個よりも少ない炭素原子を有す  
ることができる（個々に取り）。というのは満  
足される本発明の範囲内でグラフト条件を有す  
るために、少なくとも4個の炭素原子とある部  
位でグラフトする間持出されたたつた1個の有  
機置換基を有することが十分であり、またはさ  
まなければ前記式（II）の定義に従つて合計さ  
れた置換基R、R'及びR''の炭素原子の総計は  
少なくとも4個であるべきであるからである。

C 加熱によつて促進されたシラノール（R-Si

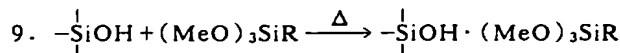
21

(OH)<sub>3</sub>)との縮合:

7.



残りのOH官能がまだその上の脱水によるグラフトの後他のシラノール分子と(グラフトによる連鎖延長)又は反応下の粒子のポリ珪酸主鎖における隣接するSi原子上でOHと(架橋の橋)反応するということが反応7に関して注目\*10



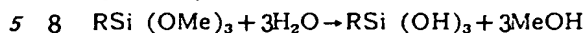
かくして得られた「錯体」(静電型の結合)があまり安定でないということ及びそのようにグラフトされた粒子からできた分散体が前記方法A~Cによつてグラフトされた粒子からできた分散体のそれと異なる特性を有するということが注目されるべきである。特に9により処理された粒子から得られた分散体は性質においてしばしば非ニュートンであるレオロジー挙動を有しかつ当組成物において使用するのがより困難であり、本発明には含まれない。

前記グラフト方法において、基Rは好ましくはn-ブチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、オレイル、3-ブテニル、デカニル等のような基であろう。また活性化された無機粒子をアルキル化する時、グリコールアクリレート又はメタアクリレートの使用から得られる官能基が適当である。かくて、置換基において式Rはnが例えば1と6の間の整数であつてよい(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCO-CH=CH<sub>2</sub>であつてよい。基Rがオレフィン成分を有する時、その官能基は粒子がコーティングの有機マトリックス内に化学的結合によつて固定される照射下にある時組成物の他のモノ

マーと共重合することができる。グラフト方法Cはそれが比較的簡単であるため前記方法の中では好ましく、またハロゲン化されていない中間体が必要であるため、その取扱い及び処置は安全及び環境問題に関して望ましくない。さらに、R'が容易に加水分解可能な低級アルキルである式R-Si(OR')<sub>3</sub>の化合物は商業的に入手可能であり、種々の使用可能なR基の範囲は比較的大きい。

22

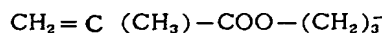
\* されるべきである。また使用されるシラノールが一般に反応8によるトリアルコキシシランの加水分解から得られるということが注目されるべきである。



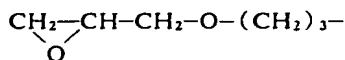
D トリアルコキシシランとの「物理吸着」の反応。この路はグラフトされる珪素原子に対する結合が共有結合でない生成物を与える「複合化」反応である。それはキシレンのような有機溶剤における沸騰によつて達成される:

例えば反応性官能基を有するRは次のものである

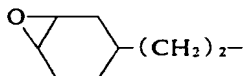
15 つてよい:



(メタアクリロイルプロピル残部)



(グリシドキシプロピル残部)



25 (3・4-エポキシシクロヘキシル-エチル残部)

Rが前記のようにオキシラン官能基のような反応性官能基を含む場合には、後者がそれ自身の重合反応によつて本発明の保護フィルムの全体にわたる硬化に貢献することができることは明らかである。

実際の見地において、本発明の組成物を成し遂げるために、前記のように親有機性にされた無機粒子を光重合性のモノマー又はモノマーと光重合開始との混合物の中へ分散させる。この分散は組成物が十分均一になるまで通常的手段(ブレンダー、超音波、ミキサー、ボールミル等)によつて達成される。次いで空気泡(又はもし操作が不活性ガス下で行なわれる場合は気泡)の逃散を可能にするためにその混合物を放置せしめた後、それを支持体に適用しその上に薄いフィルムを形成するようにコートする。このためにブラシ、ロッド、ドクターブレード、スプレー、浸漬等のような標準的な道具及び方法を使用することができ

る。光学製品、レンズ、鏡等の保護に関して、次の方法が好ましくは行なわれる：保護される表面上に2、3滴の光重合性組成物を置き、その後それを十分にスプレッドしかつそれを一様にするためにその上に光学ガラスでできた雌型のカウンタープレート又は型を適用し、未硬化の保護層をそれと製品の間で絞り出し（かつ成形し）、混合物の連続的な拡がりか前記製品を通して均斉のとれたフィルム形成に至つて行なわれる。その型の表面はコーティングの外表面に十分に限定された光学の性質であつて、そつくり前記型（レプリカ成形）の表面である性質を与えるというようなことである仕上げを有する。試験片の照射及びコーティングの光硬化後、型を除去しそのステップは型とフィルムとの間の接着が弱い又は実質上無視できるので労作なく行なわれる。この予期しない結果はコーティング及びその中の粒子の疎水性によるものであり；真に、使用されるモノマーは親水性ではなく（それらはアクリル酸又はヒドロキシアクリレートのような著しい量の親水性のカルボキシル基又は水酸基を含まない）またその無機粒子は前記のように有機基とグラフトされた後ガラスに対してさらに親和性を有しない。この点について、もし本発明の組成物の代りに、20～40%の疎水性シリカの代りにほんの2～3%の通常の（グラフトされていない）熱分解法又は沈降シリカを含むのを除いて同じ有機成分を有するもう一つの組成物が使用されるならば、もし不可能でないなら、除去するのが困難であるようにガラス支持体に強力に接着するフィルムが得られる。

保護される支持体上のフィルムの光硬化に関しては、通常的手段、すなわち適当な照射操作であつて、フィルム上に直接又はコーティング上に適用された透明層（新しいフィルムにつくちり避けるプラスチック膜又は前記雌型のガラスのカウンター型）を通してのいずれかで行なわれる照射にその支持体上のフィルムを付すること、を採用している。また、その支持体を照射源に対して縦横に向きを変えることができ、暴露は所望ならば支持体自身の透明層を通して行なわれる。照射源として好ましくは約10～100W/cmを有する束を与え、かつ室温で数秒（2～60sec）間5～30cmの距離でフィルムを光重合するのに適当な市販型の紫外線を用いる。当業者に知られた光重合用の他

の手段及び技術をコーティングを光硬化するのに使用してもよい。例はスイス特許出願番号第10191/79-6号に見い出すことができる。

このようにして得られた光重合されたフィルムは疎水性のシリカが存在する場合には完全に透明でもし疎水性のアルミナが存在するならば半透明の薄い平滑な層の形で存在する。透明な時、この薄層は支持体の光学の性質をあまり変えず、それは本開示の特定の部分において以後見られるように例外的な耐摩耗性、耐候性及び耐偶発的弊害性を与える。それはかくてPVC、ポリカーボネート並びにポリメタアクリレートまた自動車もしくは静止装置における透明パネル、ヘッドライト及び他の照明器具のような他の多くの透明製品のような有機ガラスでできた光学装置のレンズをコートするのに有利に使用することができる。

概して本発明を具体化することから得られる利点は以下記載のようである：

- (a) 平滑、透明（ $\text{SiO}_2$ を有した）及び十分な耐摩耗性の薄層（約0.5～20又は50 $\mu\text{m}$ ）（本発明の組成物はしかしながら特定の場においてより薄い層の製造の役に立つ）。
- (b) コーティングを硬化する時蒸発ステップを要求しない無溶剤の組成物。溶剤の不存在はまた支持体がそのような溶剤によつて浸蝕される（有機ガラス）という危険をなくする。
- (c) 技術的にかつ経済的に有利な室温における極めて迅速なフィルムの硬化であつて、その生成速度は高く、硬化前のコーティングを損傷する危険性は強力に減少されること。
- (d) 無機充填剤とモノマーが容易に入手可能で比較的安価であるということ並びにその充填剤の添加パーセントが全く高いという事実による原材料の低コスト。
- (e) 耐摩耗性及び極めて低い摩擦係数のような優れた物性。この最後の性質はそのような高比率の無機充填剤と関連して主として予期されないことであり、本発明の大いに驚くべき要素を構成する。
- (f) 簡単な適用技術でかつ十分に実験された経済的な実施方法であつて、標準でない装置は必要とされないこと。

今まで述べた限りの本発明のコーティングは屋外暴露に対して及び日光暴露による劣化に対して安

25

定剤を含まないものである。もしそのような安定剤が（その説明は以後Ⅱ節において見出されるであろう）約0.5重量%～5重量%の濃度で本発明の組成物中に混入されるならば、酸化、変退色及び外的な暴露条件によつて引き起される他の損傷に対する抵抗性は大いに増加する。これはこの開示のⅡ節において記述されよう。

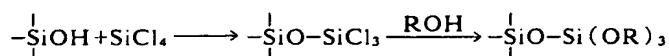
さて、本発明がいかに实际的に適用をうけることができるかを示す実験的部分において詳細に説明がなされよう。

#### 本発明の実施化

##### 1 疎水性シリカ及びアルミナの製造

###### A シリカの塩素化次いでその塩素化生成物のアルキル化：

1ℓフラスコ中に500mlの無水ベンゼン、240mlの塩化チオニル及び30g熱分解法シリカ（AEROSIL-380）を置いた。その混合物を5時間還流し、その後その溶剤と過剰のSOCl<sub>2</sub>を蒸留して除いた。さらにその残留物を蒸発を完了させるために10Torr（13.3mbar）の下で50℃で2時間放置し31.3gの塩素化シリカを収集した。次いで10gのこれを\*



1ℓのフラスコの中で500mlの無水ベンゼン、240mlのSiCl<sub>4</sub>及び30gのAEROSIL-380（Degussa）の混合物を5時間煮沸する。次いで溶剤及び過剰のSiCl<sub>4</sub>を蒸留して除き、揮発性物質を完全に除去するために14mbarの下で50℃で2時間加熱することによつて蒸発を終えた。次いで70gのn-デカノールをこのようにして変性された10gのシリカに添加し、70～90℃で2～3時間後、形成されたHClを完全に追い出すために圧力を20～30mbarに低下させた。冷却後エーテルを前記のように（A節参照）添加し、その生成物を遠心分離しエーテルで二度洗浄した。風乾後10.7gのグラフトされたシリカを収集した。

n-ヘキシル及びオレイルアルコールの場合、相当する結果を得た。

###### B クロロシランとの反応：

25gのAEROSIL-380を500mlの無水クロ

26

60gのn-ブタノールと共に2時間煮沸することによつてアルキル化した（実際には60～90℃の温度が2時間の反応時間に対して既に十分であつた）。形成されたHClを減圧下（20～28mbar）で除去し、過剰の乾燥エーテルを添加した。そのサスペンションを遠心分離し、液相を分離した後、固体をエーテルで二度洗浄した。かくて11.1gのシリカが得られ、その粒子は珪素原子上にグラフトされたO-n-ブチル残余を有した。

前記製造においてn-ブタノールを当量の次のアルコール：n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、オレイルアルコール及び1・2-プロパンジオールモノアクリレートで置き替えることを除いて同じ方法を行なつた。かくて相当するグラフトされた置換基を有するシリカ生成物が得られた。

###### A' テトラクロロシランと反応すること、次いで得られた塩素化生成物のアルキル化：

この反応は次の図式に相当する：

ロホルム及び25mlのトリクロロビニルシラン又はジクロロメチルビニルシランと共に5時間還流するために加熱した。次いで溶剤及び過剰の揮発性試液を真空下で蒸発した。残留物のアルキル化を200mlのエタノールでもつて2時間加熱することによつて成し遂げた。次いでその反応混合物を遠心分離してその残留物をエーテルでもつて抽出する（5時間）ことによつて精製した。この方法は優れた白色度を有するグラフトされたシリカを与えた。類似した結果がトリクロロビニルシランをトリクロロメチルシランで置きかえることによつて得られた。

###### C シラノールとの縮合：

40gのγ-メタアクリルオキシプロピレートトリメトキシシラン（製品A-174、Union Carbide）を稀酢酸でpH3.5に酸性化した1ℓの水中で室温で攪拌した。フラスコ中に最初現われたエマルジョンは加水分解の間漸進的

27

に溶解した。1～2時間の攪拌後、溶液が透明になった時、40gのシリカエアロジル380を添加し、その混合物を室温で追加的に15時間攪拌した。時間と共に濃厚になったサスペンションを遠心分離し、固体を真空 5  
下80～100℃で一晩乾燥した。次いで変性されたシリカをWaringブレンダーにおいて粉碎し、残りのグラフトを有する遊離シラノール基の隣接した粒子網目構造のシラノール基との脱水及び縮合を終えるために14～20m 10  
bar下で110℃でさらに2時間加熱した。グラフトされたシリカの有機含有量は熱重量測定的に100ppwのシリカに対して33重量部の有機物質、すなわち33%、であることが測定された。 15

このグラフト方法は本発明において好ましい方法である。それは次のグレード：AEROSIL130、200、300、380並びにCAB-O-SIL M-5及びH-5から親有機性のシリカを与えるのに首尾よく使用される。こ 20  
の方法によつて40gの出発シリカはオキシシリコ-γ-メタアクリルオキシプロピル基でグラフトされた54～57gのシリカを与えた。前記グラフトされたシリカロットの有機含有量は約25%と33%の間で変化した。 25

前記製造において、次のトリアルコキシシランをまた使用した：γ-メタアクリルオキシプロピル-エトキシジメトキシシラン (No. A-175、Union Carbide)；γ-グリシドオキシプロピル-トリメトキシシラン 30  
(No. A-187、Union Carbide)；(3・4-エポキシシクロヘキシル)-エチル-トリメトキシシラン (No. A-186、Union Carbide)；イソブチル-トリメトキシシラン (DYNASILANE、IBIMO) 及びオクチル 35  
-トリエトキシシラン (DYNASILANE OCTEO)。

#### D トリアルコキシシランによる「物理吸着 (対照例)」

1ℓのフラスコ中で、熱分解法シリカ 40  
(Aerosil380) (25g)、A-174 (Union Carbide) (25ml) 及び無水キシレン (500ml) の混合物を沸騰まで5時間加熱した。そ

28

の混合物を遠心分離し、固体残留物を新しいキシレンの中へとり、再び遠心分離した。もう一度そのような精製ステップを繰り返した後、得られた粉末を収集し風乾した。

前記方法をまた次のトリアルコキシシラン生成物 (前記で規定した)：A-175、A-186及びA-187と共に、またUnion Carbideからのγ-アミノプロピルトリエトキシシラン (A-1100) すべてと共に、行なつた。結果は処理されたシリカの着色 (A-175では褐色でA-1100では薄黄色) を除いて同様であつた。他の変性されたシリカは無色であつた。

A-174 (メタアクリルオキシプロピル基) (10g) で変性されたシリカの試料を3gのメチルメタアクリレート、60gのキシレン及び0.05gのラウロイルベルオキシドと共に混合し、その後その混合物を4時間還流した。その後、二重に変性したシリカをキシレンで3回連続的に遠心分離することによつて精製した。

#### 2 本発明による組成物の製造 (尚物理吸着による対照例も示す。)

A 塩素化及びアルキル化によつてグラフトされたシリカによる。

2%のジエトキシアセトフェノン (DEAP) を含むトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) の中へ種々の固体濃度に本明細書の最初の部分で指摘されたように分散された節1Aの下での前記方法により得られたいくつかの種類の親有機性シリカを用いた。

レオロジー的性質が場合に依存してニュートニアンか又はチキソトロピーのいずれかである異なつた粘度を有する組成物を得た。そのような組成物についてのデータを下記表Ⅲにおいて得る。この表において、次のデータが与えられる：使用されるアルキル化するアルコールの種類、TMPTAに比例した重量部のシリカの濃度 (部の合計は100である)、組成物の有機混合物の屈折率、粘度及びレオロジー的性質。

表 Ⅲ

組成物 No.	アルコール	シリカ (A-380) (重量部)	"n <sub>D</sub> 20"	粘度cP	性 質
1	ブタノール	20	1.4705	670-710	チキソトロープ
2	ヘプタノール	20	1.4691	340-360	ニュートニアン
3	グリシジルアクリレート	20	--	--	チキソトロープ
4	オクタノール	20	--	--	チキソトロープ
5	デカノール	20	--	--	チキソトロープ
6	ヘキサノール	16	1.4708	240-250	ニュートニアン
7	〃	20	1.4701	320-325	ニュートニアン
8	〃	25	--	810-950	流動性
9	〃	27	--	950-1450	流動性

表IVはSiCl<sub>4</sub>によつて活性化され次いで方法A'によつてアルキル化されるシリカに関してすなわちテトラクロロシランを用い、次いでその塩素化された中間体のアルキル化によりグラフトされたシリカによる表Ⅲのそれに類似した指摘を与えている。

表 IV

組成物No.	アルコール	シリカ (A-380) (重量部)	"n <sub>D</sub> 20"	粘度 (cP)	性 質
1	デカノール	16	1.4715	830-930	流動性
2	オレイルアルコール	13	--	--	チキソトロープ

クロロシランを用い、次いでその塩素化された中間体のアルキル化によりグラフトされたシリカによる。

節2Aにおいて開示されたように進め、組成物を2%のDEAPを有するTMPTAの中に(1Bの方法によつて疎水性にされた)種々のロットのシリカを混合することによつて製造した。表Vは試験された組成物を要約し、またシリカを変性させるのに使用されたクロロシランの種類、アルキル化アルコール、組成物におけるシリカ充填剤の量、組成物の屈折率、粘度及び性質を示している。

表 V

組成物No.	クロロシラン	アルコール	シリカ(重量部)	"n 20"	粘度(cP)	性 質
1	トリクロロ ビニルシラン	エタノール	A 380(40)	1.4525	260-270	流動性
2	トリクロロ ビニルシラン	エタノール+水	A 380(33)	1.4634	1150-1490	流動性
3	トリクロロ ビニルシラン	エタノール+水	A 200(18.4)	1.4730	1150-1600	流動性
4	ジクロロメチル ビニルシラン	エタノール	A 380(20)	1.4636	240-280	流動性

C シラノールと縮合することによつて処理されたシリカ

数種類のシリカを使用し、加水分解されたγ-メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(A-174)でもつて節1Cのもとで前述された方法によつて親有機性にした。表VIは以後そのような組成物に関連して種々

のパラメーターを要約し、また使用されるモノマー又はモノマー混合物の種類、重量部によるシリカ充填剤の量(前記部とモノマーの部の合計は100部である)、屈折率「n」及び2重量%のジエトキシアセトフェノン光重合開始剤をまた含んだ組成物のレオロジー的性質を示している。この表の最初の組成物の3

31

つは親水性の変性条件によつてお互いから識別している：組成物1はa-174の1%水溶液で処理されたシリカを含み、組成物2は18時間の加水分解後a-174の4%水溶液で処\*

32

\* 理されたシリカを含み、また組成物3は加水分解がほんの20分間であることを除いて同様に処理されたシリカを含む。

		表	VI		
組成物No.	モノマー又は混合物	シリカの種類(重量部)	"no20"	粘度(cP)	性 質
1	TMPTA	A-380 (20)	1.4735	--	チキソトロープ
2	"	" (20)	1.4740	530 - 535	ニュートニアン
3	"	" (20)	1.47439	990 - 1040	ニュートニアン
4	"	A-300 (20)	1.4738	445 - 445	ニュートニアン
5	"	A-200 (20)	1.4739	570 - 590	ニュートニアン
6	"	H-5 (20)	1.4738	425 - 440	ニュートニアン
7	"	M-5 (20)	1.4736	520 - 570	ニュートニアン
8	"	H-5 (28.5)	1.4758	1020 - 1050	ニュートニアン
9	UCAR X-118(49.2) DEGDA(50.8)	H-5 (13.6)	1.4748	--	偽 塑 性
10	UCAR X-118(18) DEGDA(82)	H-5 (20)	1.4698	230 - 228	ニュートニアン
11	UCAR X-118(11) DEGDA(89)	H-5 (20)	1.4682	150 - 155	ニュートニアン
12	EBECRYL-830(33.3) DEGDA(66.7)	H-5 (20)	1.4745	430 - 450	ニュートニアン
13	EBECRYL-600(16.7) DEGDA(83.3)	H-5 (20)	1.4762	210 - 215	ニュートニアン
14	メチルメタアクリレート (38.5) PETEA(38.5) EBECRYL-600(23)	H-5 (20)	1.4755	140	ニュートニアン
15	メチルメタアクリレート	H-5 (43.7)	--	--	極めて流動性で かつニュートニ アン
16	ブチルアクリレート	H-5 (43.7)	--	--	極めて流動性で かつニュートニ アン

#### D 「物理吸着」によつてグラフトされたシリカ：

相当する組成物の製造を表Ⅲ～Ⅵの先の組成物に関して正確に行なつた。これらの組成物に属する種々のパラメーターは以後の表Ⅶにおいて分類されている。これらのパラメーターは「物理吸着」用に使用された有機シラ 40  
ンの種類、組成物において使用されたシリカ(A-380)の量(有機物質の重量に比例した重量部、成分の合計は100部である)、使用されるモノマー又はモノマーの混合物の種類、

屈折率「n」、混合物の粘度及びそのレオロジー的挙動を含んでなる。すべての組成物はまた光重合開始剤として2重量%のジエトキシアセトフェノンを含んだ。

表Ⅶの最初の組成物の4つは次の点で互いに異なる：第一(No.1)においては、シリカは前記処理によつて簡単に親有機性にされている(第5番目からはじまる他のすべての試料もまた同様に処理された)。組成物2は物理吸着後以前の節1Dの最後の項で示されたようなメチルメタアクリレートとの熱的



な共重合による第二の活性化変性に付されたシリカを含む。組成物3及び4はそれぞれA-174モノマー及びブチルアクリレートで同\*

様に二重に変性されたシリカ生成物を含んだ。

組成物 No.	使用されたシ ラン	表		VII		性 質
		シリカ (重量部)	使用されたモノ マー(%)	"n <sub>D</sub> 20"	粘 度 (cP)	
1	A-174	20	TMPTA	1.4730	650-800	流 動 性
2	"	"	"	1.4774	1100-1200	流 動 性
3	"	"	"	1.4742	2000-2400	流 動 性
4	"	"	"	1.4750	2250-2750	流 動 性
5	"	"	HDDA	1.4595	205-207	ニュートニアン
6	"	"	DEGDA	1.4684	205-210	ニュートニアン
7	"	"	DEGDA(50)	1.4732	510-570	流 動 性
			PETRIA(50)			
8	"	24.5	DEGDA(50)	1.4732	800-900	流 動 性
			PETRIA(50)			
9	A-174 1%SOC1	+17	TMPTA	—	—	チキソトロープ
10	A-175	20	"	1.4734	1300-1700	—
11	A-1120	20	"	1.4775		チキソトロープ

表Ⅲ～Ⅶにおいて表わされた組成物は場合に依存してニュートニアン（流動性）又はチキソトロープの挙動を有する。本発明を具体化するために、ニュートニアン性を有する組成物25はそれらが十分に調整された特性を有する薄いフィルムをより容易に形成するので好ましいものである。一般にシリカ粒子（又はアルミナ粒子）が小さい程、またそれらの親有機性が高い程（グラフトの程度並びにグラフトされた基の長さ及び炭素原子の数に比例して）、その組成物はよりニュートン流体として挙動し、かつ取扱いがより容易に行なうことができる。さらにその組成物の全体の粘度は増加する粒子の大きさ及び増加する混合物中の固体濃度と共に増加する。35

親有機性シリカを含む組成物の透明性に関しては、前記シリカの屈折率にできるだけ接近した屈折率を有するモノマーの混合物を使用することが有利である。本発明において使用される親有機性の変性処理はいつも同じ屈折率をもつたシリカ生成物に必ずしも至らないということがこのつながりにおいて指摘されるべきである。しかしながらこの屈折率は

大抵の場合ほどよく1.4740～1.4750の範囲近くにとどまる。かくて、場合によつて有機混合物の屈折率を選ばれたシリカの屈折率に適合させることがたまたま有用である。この事については、もし屈折率間の差（有機層のそれとシリカのそれ）があまりに大きくなるとその組成物は乳白色になりそれらから得られたコーティングは完全に透明ではないということが思い出される。定量的に言えば、もし20重量部の親有機性シリカ（ $n = 1.4746$ ）を80重量部のTMPTA（ $n = 1.4732$ ）又はPETIAとDEGDAの1：1混合物（ $n = 1.4746$ ）と共に使用するならば透明な混合物を得る。逆に、純HDDA（ $n = 1.4574$ ）又はDEGDA（1.4621）のいずれかの場合を除いて同様な条件では半透明の混合物が得られよう。

4個よりも少ない炭素原子を含むシリコンコーティングコンパウンドで処理されたシリカa-972の使用で得られた下記表Ⅶaにおける結果はこのシリカ処理が低いシリカの添加量でも満足なコーティング適用挙動を与えないことを示している。

35

36

組成物No.	表 II a		
	a-972の濃度	ポリマー	粘度及び観察
12	11	tmpta89	強力なチキソトロブ素材
121	8	tmpta92	550-840、液体、1日間保存後発現したチキソトロブ
35	7.4	degda92.6	195-205、nd20 1.4615 ゆつくり発現したチキソトロブ性

### 3 アルミナを有する組成物

今まで記載されたシリカを処理する種々の方法においてかつ前記親有機性の粒子で本発明のコーティング組成物を製造する方法において、もしシリカ粒子が等しいメツシユサイズのアルミナによつて置きかえられるならば、既に説明されたような透明性のパラメーターを除いて同様な結果が得られる。

### 4 耐磨耗性コーティングの獲得

コーティング実験用に有機ガラス板（2×10 cm）を、すなわちポリメチルメタアクリレート（PMMa）、ポリカーボネート（PC）、ポリ塩化ビニル（PVC）及びCR-39®（ポリ（ジエチレングリコール）-ビス-アリアルカーボネート）でできたものを使用した。その板を最初イソプロパノールで洗浄し、次いで表Ⅲ～Ⅶに記載された薄い層（厚さ1～50μm）の組成物を以前に既に述べた手段によつて板上に適用した。次いで、その試料を5～30秒又はそれ以上の間80W/cmの紫外線源で照射した。最も良好な光学的性質が新しくコートされた板上に完全に平滑なガラス板をプレスすることによつて、すなわちガラス型によつてコーティングの「レプリカ成形」を成すことによつて、得られた。この場合に暴露はガラスを通してなされ、ガラスは冷却後硬化したフィルムから最後に容易に引離される。

### 5 光学的性質の測定

表Ⅲ～Ⅶに記載された種々の組成物から（前記のような「レプリカ成形」によつて得られた）のコーティングの光学的性質を測定した。約15～25μmの厚さを有するコーティングを選んだ。測定されたパラメーターは RYE-UNICAM分光光度計でもつて800～400nmの間

の透過率及び反射率（相当する未コートの板に比較して）であつた。結果は次の表：PC支持体（MAKROLON®）に対しては表Ⅶ；PMMa支持体（PLEXIGLAS®）に対しては表Ⅸ及びPVC支持体（TAKIRON®）に対しては表Ⅹに与えられる。表において次のデータ：未コートのコントロール試料、次いで表Ⅲ～Ⅶから相当する組成物に与えられた番号によつて同定された試料、それぞれ前記コーティング（支持体に加えて）に対する800、590及び400nmにおける透過率（%）、並びに前記コントロール試料に比較した増加又は減少が引続いて与えられている。

組 成 物 No.	表 Ⅶ			増加又は減少 (%) (590nmに おける)
	透 過 率 (%) (nmにおける)			
	800	590	400	
コントロール (MAKROLON)	89.7	86.5	74.4	0
Ⅲ 2	92.2	86.8	76.8	+0.35
Ⅲ 5	91.5	88.2	76.8	+1.96
Ⅲ 6	94.2	87.5	73.4	+1.16
Ⅵ 2	89.7	86.7	74.4	+0.02
Ⅵ 3	89.5	86.5	73	0
Ⅶ 1	93.4	86.4	76.8	-0.01
Ⅶ 7	88.2	84.2	70.0	-2.54

表Ⅸはさらにアルミナを含む半透明のフィルムでコートされた試料Ⅹを記載している。このフィルムはTMPTAと16重量部のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（合計100p.b.w.）を含む組成物で製造され、後者は節A1+ヘキサノール（組成物Ⅲ-6と類似）；粘度：255～277cPの下で開示された方法によつて親有機性にされた。節Cのもとで記載された方法によつて活性化されたシリカを含む相当する試料に対して類似の挙動が観察された。

37

表 IX

組成物 No.	透過率(%) (nmにおける)			減少(%) (nm における)
	400	590	800	
コントロール (PLEXIGLAS)	93.2	91.7	88.2	0
III 2	93.5	91.0	85.5	0.76
III 5	93.2	90.4	84.5	1.4
III 6	93.2	91.0	87.0	0.76
VI 2	92.0	89.7	83.5	2.18
VI 3	90.0	87.0	79.0	5.12
VII 1	91.8	89.5	84.0	2.4
VII 5	91.0	88.0	83.5	4.03
VII 6	88.5	84.5	76.0	7.85
VII 7	92.8	89.5	84.0	2.40
X(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	75.0	66.5	49.5	27.5

表 X

組成物 No.	透過率(%) (590nmにおける)	増加又は減 少(%)
コントロール	83.2-83.3	0
PVC TAKIRON <sup>®</sup>		
VI 2	83.8-83.9	+0.6
VI 4	82.5-82.6	-0.6
VI 5	84.1-84.2	+0.7
VI 6	83.6-83.7	+0.4
VI 7	83.3-83.4	+0.1

「化学吸着」、すなわち節A～Cにおいて記載された技術によつて親有機性たらしめられたシリカを含むコーティングの透明性が「物理吸着」によつて変性されたシリカを含むコーティングの透明性より良好であるということを表VIIとIXの結果から注目することは興味のあることである。

#### 6 耐摩耗性の測定

耐摩耗性測定のために、本発明による保護コーティングをもつた4節において記載されている同じ板を使用した。摩耗装置 (Creusot-Loire Instrumentation、Adamel - Lhomargy、France) はクランク駆動装置によつて試料上に交互に前後に移動する摩擦シュー (1×1 cm; 2 kg) を含み、その摩擦面はスチールワール (Tampon GEX) のパツチを (テープでく

38

つつけて) 備えた。この試験の操作パラメーターは変位振幅: 4 cm; 周波数: 1.4Hz; サイクルの数: 500まで、であつた。表XIはポリカーボネート (MAKROLON<sup>®</sup>)、PMMA (PLEXIGLAS<sup>®</sup>)、CR-39<sup>®</sup> (PPG)、ポリウレタン (St.GobainのSECURIFLEX<sup>®</sup>) 及びFLOATガラスの試料に対して、また前記支持体 (厚さ5～20μm) の一部に適用された本発明のコーティングに対して得られた結果を与えている。摩耗の効果は多数の摩耗サイクルの後の光学的透過率の減少 (光沢の減少) として表わされる。

表 XI

コートされた試料 又は支持体	コーティング 組成物 No.	サイ クル の数	透過率の 減少(%) (590nmに おける)
MAKROLON <sup>®</sup> (1mm)	—	0	0.0
"	—	100	34.1
"	III 2, 5及び6	"	0.67
"	VI 2及び3	"	0.67
"	VII 1及び7	"	0.67
"	X(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	"	0.0
PLEXIGLAS <sup>®</sup> (1mm)	—	0	0.0
"	—	50	29.0
"	—	100	32.9
"	III 2	"	0.52
"	III 5	"	0.67
"	VI 2	"	0.52
"	VI 9	"	8.0
"	VI 10	"	1.0
"	VI 11	"	0.6
"	VI 12	"	0.5
"	VI 13	"	1.7
"	X(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	"	0.0
"	VII 1, 5及び6	"	0.52
"	VII 7	"	0.57
PLEXIGLAS <sup>®</sup> (1mm)	III 2	500	0.80
"	III 5	500	0.80
"	VI 2	500	0.80
SECURIFLEX <sup>®</sup>	—	0	0.0
"	—	100	5.4
"	—	200	9.1
CR-39 <sup>®</sup> PPG	—	0	0.0

39

コートされた試料 又は支持体	コーティング 組成物 No.	サイ クル の数	透過率の 減少(%) (590nmに おける)
〃	—	50	7.8
〃	—	100	8.9
〃	—	200	10.8
ガラス (1mm)	—	100	0.0

表XIの結果は組成物VI-9を除いて、本発明  
によるすべてのコーティングは引掻きに対してす  
ぐれた保護を与えるということを示している。  
アルミナ(試料X  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を含むコーティング  
によつて与えられた保護は光学的透過率の減少  
が100回の摩擦サイクルの後証明されていない  
のでより良好とさえいえる。しかしながらシリ  
カの硬度はほんの820ヌーブであり、しかるに  
アルミナのそれは2100ヌーブであるということ  
を考慮に入れるべきである。

#### 7 有機溶剤による耐腐蝕性

溶剤の侵蝕に対する当コーティングの抵抗性を  
試験するために、先の試験の装置において使用  
されたスチールウールを試みられる溶剤中に浸  
透された多孔質のプラグで置きかえた。100回  
の摩擦サイクルの後、試料の可能な透過率の減  
少を溶剤によつて侵蝕を受けていない同じコー  
ティング試料のそれと比較した。次の溶剤を試行  
し、組成物III-2及び5、VI-2並びにVII-  
1、5、6及び7からのフィルムによつて保護  
されたPLEXIGLAS®試料に何らの影響も与え  
なかつた。対照的に裸かのPLEXIGLAS®板は  
クロロホルムに付された時間同じ条件下で47.6%  
の減少を受けた。試行された溶剤：ヘプタン/  
トルエン(70/30)；トルエン、アセトンクロ  
ロホルム；テトラクロロエチレン/トリクロロ  
エチレン(60/40)；ヘプタン/トリクロロエ  
チレン/トルエン(15/50/35)。

#### 8 耐界面活性剤溶液性

試験される試料を20~30°Cで1%の水性  
TEEPOL®(アルキルアリールスルホネ  
ート)の中へ種々の時間の間浸漬し、次いでそ  
れらを放置して風乾し、その後それらを湿布で  
清浄にした。7節のものと前記の同じ試料が  
864時間の浸漬の後ほんの0.8%の光学的透過率  
の減少を有しかつそのフィルムが支持体からゆ

40

るむ傾向が見られなかつたということが注目さ  
れた。

#### 9 耐熱性

この試験のために、試料を車両のヘッドライ  
トのカバーガラス用の標準の操作条件を再現す  
る条件：湿り大気中で18~28°Cで1日及び乾燥  
大気中で115°Cで16時間、に付する。この場合  
にポリカーボネートの投光器ガラス(E-2  
型、SEV Marchal)を組成物VII-1からのフ  
ィルムで保護した。115°Cのオープン中で16時  
間後コーティングはひびは入らず、またはがれ  
ず、目に見える変形は起らなかつた。

#### 10 耐衝撃性

鋼球(13.6g、 $\phi$ 15mm)を前節において記載  
されたように保護された投光器ガラス上に9m  
の高さから落下させた。打撃を受ける点におけ  
る速度は13.28m/secであつた。衝撃後、コー  
ティングはひびが入つたり又ははがれることはな  
かつた(組成物VII-1)。

#### 11 耐候性

光重合性の耐摩耗性組成物を333部の  
EBECRYL®220(表I参照)と666部ジエチレ  
ングリコールジアクリレート(DEGDA)を共  
に混合することによつて製造した。この混合物  
に、変りうる量のグラフトされたシリカ(節  
1Cのもとで記載された方法により製造され  
た)、変りうる量の光重合開始剤(Merckから  
のUV-Earier-1116)及び変りうる量のある  
範囲のUV安定剤を添加し、すべての成分をガ  
ラスビーズを有するガラスジャーの中で一晩共  
に粉碎した。そのような安定剤を以下に記載さ  
れたような商業的に入手可能な安定剤から選択  
した：CIBA-GEIGY社によつて製造された  
TINUVIN®安定剤であつてTINUVIN®-  
900、-P、-328を含む。BASF-Wyandotte社  
によつて販売されているUVINUL®安定剤は主  
としてベンゾフェノン誘導体であり、「化粧品  
、プラスチック、コーティング及び繊維用  
UVINUL®紫外線吸収剤」と呼ばれ、BASF  
WYANDOTTE CORP.、Parsippany、N.  
J.07054からのデータシートに詳述されてい  
る。試験されたその吸収剤は次の型の  
UVINUR®：N-539；D-49を含んだ。サリ  
チル酸フェニルもまた試験された紫外線吸収剤

の中に含まれた。グラフトされたシリカ、光重合開始剤及び種々の安定剤のそれぞれの量は前記組成物に関して重量%で与えられている。ニッケルメツシュ ( $25\mu$ ) 上でその組成物を濾過した後、そのような組成物のフィルム ( $10\sim 50\mu$  厚) を標準のポリカーボネート板 ( $7.5\times 15\text{ cm}$ ) 上に適用し、フィルムから  $30\text{ cm}$  に位置した  $60\text{ W/cm}$  の紫外線源で照射した。照射の間、 $4\text{ mm}$  厚のガラス板を、光エネルギーを均一に分布させるために源と試料の間に挿入した。照射時間は  $30\text{ 秒}$  ( $T_1$ ) と  $60\text{ 秒}$  ( $T_2$ ) であった。

次いでコートされた試料を Q-UV 促進耐候性試験機 (Q-Panel Company, Cleveland OHIO) における促進耐候性試験に付した。この試験は乾燥と湿潤加熱の交互の条件下で紫外線ランプからの極めて強い紫外線照射にその試料を付することにある (1 サイクル=乾燥した  $70^\circ\text{C}$  で紫外線下での 8 時間に次いで凝縮する湿度条件  $100\%$  相対湿度下での  $50^\circ\text{C}$  で 4 時間の紫外線)。合間において、試料をクレージ (クラック)、脱湿 (支持体からのフィルムの分離)、チョーキング及び他の一般的な劣化の徴候の出現又は形成に対して試験をした。「クロスハッチ」試験を支持体にわたるフィルムの残留接着力を測定するために適用した。こ

の試験は約  $1\text{ mm}$  幅の十文字のストリップを与えるために鋭いナイフで直角にフィルムを横びきし、かくして格子じまの板のような複数の小さなフィルムの矩形のものを限定することにある；次いで一片のスコッチ接着テープを試験面上にプレスしその後持ち上げ、これによつて小さな矩形のものの一部がもし支持体上におけるフィルムの接着が低ければ取り除かれるであろう。前記耐候性試験をパスする条件は何か欠損の痕跡が (前記判定基準に関連して) 見い出されないこと；例えばクロスハッチ試験において、小さな矩形のものの一個さへの持ち上げもない、ということであつた。

耐候性試験において試料はいずれも  $168\text{ 時間}$  の暴露時間の終りに損わなかつた。耐候性試験データ (表 XII) の第一の欄は  $336\text{ 時間}$  の期間の終りに損なつたと評価された各々のコーティングに対する X を示し、第二の欄は同様にコーティングが  $504\text{ 時間}$  の期間の終りに損なつたと評価された場合を示し、第三の欄は同様に  $672\text{ 時間}$  の期間の終りに損なつたと評価されたものを示している。たつた一つのコーティング No. 658gg't2 が  $672\text{ 時間}$  試験をパスしたと見なされた。表の他の欄は他の前記組成物のパラメーターに属するものである。

表 XII

試料 (No.) 硬化 (T)	$\text{SiO}_2$ (%)	光重合開始剤 (%)	安定剤の種類と (%)	耐候性試験		
				1	2	3
658 cT1	20	1	TINUVIN <sup>®</sup> 900 0.5		X	
658 cT2	"	"	"		X	
658 dT2	"	"	1		X	
658 T1	"	2	0.5		X	
658 T2	"	"	"		X	
658 aT1	"	"	1		X	
658 aT2	"	"	"		X	
658 bT1	"	4	0.5		X	
658 bT2	"	4	"		X	
658 kkT1	27.7	2	"		X	
658 kkT2	"	"	"	X		
658 bb'T2	"	1	UVINUL <sup>®</sup> N-539 1		X	
658 cc'T2	"	"	2		X	

43

44

試料(No.) 硬化(T)	SiO <sub>2</sub> (%)	光重合開始剤 (%)	安定剤の種類と (%)	耐候性試験		
				1	2	3
658 aaT1	"	2	0.5		X	
658 aaT2	"	"	"		X	
658 bbT1	"	"	1		X	
658 11T1	27.7	"	0.5	X		
658 11T2	"	"	"	X		
658 11'T2	"	"	2		X	
658 bbT2	20	2	UVINUL®539 1			X
658 ccT2	"	"	2		X	
658 cc'T2	"	"	3		X	
658 ddT1	"	4	1		X	
658 ddT2	20	4	1		X	
658 sT2	35	2	2	X		
658 vT2	15	"	"		X	
658 iiT2	"	1	UVINUL®D-49 1			X
658 eeT1	"	2	0.5			X
658 eeT2	"	"	"		X	
658 ffT1	"	"	1			X
658 ffT2	"	"	"			X
658 ggT2	"	"	2			X
658 gg'T2	"	"	3			*
658 hhT1	"	"	1			X
658 hhT2	"	"	"			X
658 mmT1	27.7	"	0.5		X	
658 mmT2	"	"	"	X		
658 mm'T2	"	"	2		X	
658 pT2	20	"	TINUVIN®-P 2			X
658 gT2	"	"	TINUVIN®-328 2		X	
658 rT2	"	"	Phenyl salicylate 2		X	
658 x1T2	"	"	D-49/N-539(1:1) 2		X	
658 x2T2	"	"	D-50/N-35(1:1) 2			X
658 x3T2	"	"	UVINUL®M-40/TIN®328(1:1) 2			X
658 x4T2	"	"	TIN®-P/Phenyl Salicylate(1:1) 2			X

\* 672時間試験をパスしたと思われるコーティング

## 12 比較試験

さらに試験をポリメタクリレート (PMMA) 及びポリカーボネート (PC) の有機ガラス上に付着された先の例において開示され

た組成物を有するフィルム (約5μ~30μ厚) について行なつた。その組成物は20重量%のグラフトされたシリカ、2重量%の光重合開始剤 (UV-Härtter-1116) 及び2重量%の

UVINUL<sup>®</sup>耐候性安定剤を含んだ。試料が従った試験は以下に記載する。

- i : 硬化後の接着性；クロスハッチスコッチテープ試験（技術及びパス基準は先の例において記載された）、5
- ii : 鉛筆硬度；鉛筆の線は45°の角度で鉛筆を保持し前方へ押しながら試料上に手で引く。鉛筆硬度は2H~9Hまで等級をつける。きずが肉眼で見えないものはパスしたものである。10
- iii : 屈曲（GTB試験）：この試験では試料（150×25mm）は125mmの距離によつて分離された2つのブロック（丸みをつけたコーナーをもつた）上に水平に支持される。次いで力が曲げを生ずる試料の中心に適用され、曲げの中心の大きさが（水平に対して比較して）測定される。25mm及び50mmの変形は水平にもどつた後のコーティングの外観、すなわちしわ、クレージング、剥れ、たん白光等の外観、によつて記録される。肉眼で見えるそのような欠陥がない場合は合格である。15
- iv : 耐熱性：試料を115℃で1時間オープン中で加熱する。表面の検査を前記のように行なう。20
- v : 熱成形：コートされたプレートの試料（75×140mm、1mm厚）をオープン中でその軟化点（ガラス転移温度）まで加熱し、次いでそれを向かいあつた短い方の端が接触して円筒形を形成するまで曲げる。冷却後硬い円筒形の表面をiiiのもとで略述された欠陥のいくつかに対して検査する。肉眼で見える欠陥がない場合は合格である。25
- vi : 引掻き幅（フランス標準規格）：フラツトな試料をテーブル上に置き、270gの荷重をもつたダイヤモンド点をそれ自身の重量によつてその上に固定して適用する。次いで試料を静かに引きそのためにその点は、幅が表面の耐引掻性に逆比例する試料表面におけるみぞを掘るであろう。みぞの幅はμmで記録される。30
- vii : テーパー磨耗試験（ASTM）：試験試料35

を水平な回転台上に置き、固定した水平な心棒上に保持された2つの自由回転フラツトエツジ磨耗ロールを、台の回転により、そのロールが試料表面との摩擦によつて回転するように駆動されるというような方法で試料上に適用する。サイクルの数は500であり、その後磨耗面の透明性の減少を光の拡散を測定する装置において測定し、拡散による可視度の減衰量（%）として表わす。

- viii : GTB磨耗試験：この試験においては、試験されるべき耐引掻性のコーティングによつて保護された7インチ直径の有機ガラスレンズ（そのような種類のレンズは自動車のライト装置において使用されている）を摩擦に付し、そして交互に移動するシユーが水平に置かれた耐引掻性表面に適用される。そのシユーの接触面は石英粉末（UTAC粉末）で振りかけられたクロスを備える。シユー上の荷重は2N/cm<sup>2</sup>であり、摩擦サイクルの数は100である。次いでその磨耗面を前記のような拡散（ΔD）及び光の透過率（ΔT）に対して試験する。結果は「デジット」値が低ければ低い程試料はより耐磨耗性であるということが知られている「デジット単位」で表わされる。40
  - ix : 水浸漬試験：試料を65℃の1%TEEPOL水溶液中に浸漬した。それらを間隔をおいて取り出し、接着（クロスハッチ）用に試験した。破損前の時間数はこの試験における長所の指数として記録される。
  - x : 促進耐候性：これは先の例で記載されたQ-UV試験である。
- 前記試験を本発明の試料にかつ同時にGE/SHC-1000と標識された商業的に入手可能な耐引掻性組成物によつて保護されたPCの試料に適用した。その比較材料及び本発明の試料に属するデータ、また前記試験に対する結果を表XⅢに表わす。中間の欄においてその結果はもし別途に記述がなければコートされたPMMA及びPCの両方に対するものである。

47

48

表		X Ⅲ
データ及び試験	本発明のコーティング	PC上のGE/SHC-1000
<u>硬化前の組成物</u>		
樹脂含有量	80%	20%
溶 剤	無	メタノール-イソブタノール
引 火 点	>130°C	26°C (Pepske-Markens)
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.1-1.3	0.91
pH	—	中性ないし温和アルカリ
保存寿命	暗所23°Cで>6カ月	4°Cで2カ月
粘 度	100-200 cP	4-10 cstokes
取扱注意	流体(蒸気なし)	引火性液体
毒 性	皮膚刺激	皮膚及び目を刺激
<u>適用方法</u>		
プライマー	無	プライマー-SHP-200浸漬、流動 又はスプレー風乾30min
耐引掻性層	スプレー、ブラシ、ロール、ドク ターブレイドレプリカコーティング	浸漬、流動、スプレー風乾20min
硬 化	30-60 sec UV 加熱せず	60min 120-125°C
<u>フィルムデータ</u>		
密 度	1.2-1.5g/cm <sup>3</sup>	1.45g/cm <sup>3</sup>
厚 さ	5-30 μ	5.1 μ
<u>試 験</u>		
i	合格	合格
ii	PC<6H	<6H
ii	PMMA>8H<9H	>6H
iii (25)	合格	合格
(50)	合格	合格
iv	合格	合格
v	合格	?
vi	PC 50-75 μ	150-200 μ
vii	18-19	20-21
viii	ΔD=30-40 ΔT=8-16	ΔD=50-80 ΔT=~70
ix	PC>600hrs	PC 500hrsで合格
x	500-672hrs	500hrsまで

表XⅢの結果は組成物から得られた耐引掻性フィルムが比較の商業的に入手可能な材料と等しくか又はより良好に挙動していることを示してい

る。しかしながら1層のコーティングとして適用可能であるので、本発明の組成物は2層の市販組成物よりも使用がより簡単である。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**